

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-006766

(43)Date of publication of application : 14.01.1993

(51)Int.Cl.

H01M 4/70

(21)Application number : 03-130425

(71)Applicant : SONY CORP

(22)Date of filing : 02.05.1991

(72)Inventor : ENDO MASAYUKI

(30)Priority

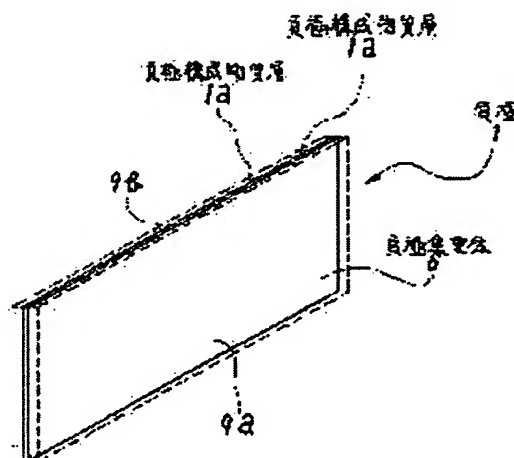
Priority number : 02324971 Priority date : 27.11.1990 Priority country : JP

(54) BATTERY

(57)Abstract:

PURPOSE: To prevent the fall and peel of an electrode constituting material from a collector in a battery to prevent the capacity deterioration of the battery or improve the cycle characteristic.

CONSTITUTION: A negative electrode 1 having electrode constituting material layers 1a on both surfaces 9a, 9b of a flat collector 9 is formed. The surface roughness of the flat collector 9 is $0.15\mu\text{m}$ – $3.0\mu\text{m}$ in central line average roughness. A flat separator is laminated on the negative electrode 1, a flat separator is also laminated on a positive electrode formed in the same manner as the electrode 1 with a different electrode constituting material, and the electrodes with separators are laminated to each other and then spirally wound to form a wound electrode body. As the collector 9, a titanium foil or aluminium foil is used.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 31.03.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3182786

[Date of registration] 27.04.2001

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

11.10.2002

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-6766

(43)公開日 平成5年(1993)1月14日

(51)Int.Cl.⁵

H 0 1 M 4/70

識別記号

庁内整理番号

Z 7803-4K

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数2(全 9 頁)

(21)出願番号 特願平3-130425

(22)出願日 平成3年(1991)5月2日

(31)優先権主張番号 特願平2-324971

(32)優先日 平2(1990)11月27日

(33)優先権主張国 日本 (J P)

(71)出願人 000002185

ソニー株式会社

東京都品川区北品川6丁目7番35号

(72)発明者 遠藤 正幸

福島県郡山市日和田町高倉字下杉下1-1

株式会社ソニー・エナジー・テック郡山

工場内

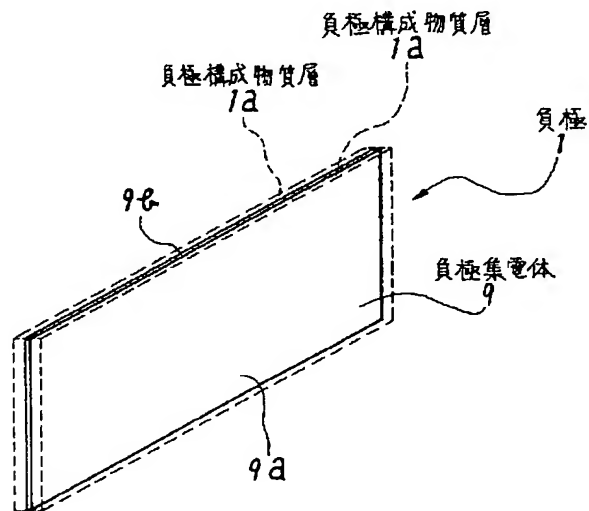
(74)代理人 弁理士 土屋 勝

(54)【発明の名称】 電池

(57)【要約】

【目的】電池内の集電体から電極構成物質の脱落及び剥離を防止して、電池の容量劣化の防止或はサイクル特性の向上を計る。

【構成】平面状集電体9の両面9a及び9bに電極構成物質層1aを各々設けた負極1を形成する。平面状集電体9の表面粗さは、中心線平均粗さで0.15 μ m～3.0 μ m以下とする。負極1上に平面状セパレータを積層させ、電極構成物質を違えて負極1と同様に構成される正極上にも平面状セパレータを積層させて、これらセパレータ付き電極を積層後、渦巻状に巻回して巻回電極体を形成する。集電体9にチタン箔或はアルミ箔を用いる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】平面状集電体の表面に電極構成物質層が形成されている電極を具備する電池において、上記電極構成物質層が形成される上記集電体の表面粗さは、中心線平均粗さで $0.15\mu\text{m}$ 以上でかつ $3.0\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする電池。

【請求項2】請求項1記載の表面粗さを有する集電体に電極構成物質層を備える電極と、平面状セパレータとを積層させてから渦巻状に巻回することによって構成される巻回電極体を具備する電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、平面状集電体の表面に電極構成物質層が形成されている電極を具備する電池に関するものである。

【0002】

【発明の概要】本発明は、平面状集電体に電極構成物質層が形成されている電極を具備する電池において、平面状集電体の表面粗さを中心線平均粗さで $0.15\mu\text{m}$ 以上でかつ $3.0\mu\text{m}$ 以下とすることによって、電池性能を改善するようにしたものである。

【0003】

【従来の技術】リチウムを負極活物質とし電解液に有機溶媒を使用したいわゆる非水電解液電池は自己放電が少ないこと、公称電圧が高いこと、保存性に極めて優れていること等の利点を有している。その代表例はリチウム・二酸化マンガン電池であり、長時間にわたる信頼性の高い電池が開発され時計やメモリーバックアップ用の電源として広く使用されている。

【0004】ところが従来使用されている非水電解液電池の多くは一次電池であるが、近年はビデオカメラや小型オーディオ機器などの普及に伴いポータブル電源として長期間便利に且つ経済的に繰返して使用できる二次電池の需要が高まっており、非水電解質二次電池の開発、商品化が進められている。

【0005】これまで非水電解質二次電池の正極及び負極の電極構造に関していくつか提案されている。例えば、エキスパンドメタルを集電体とし、活物質とバインダー粉末とを混合した合剤をプレス加工する方法は、電極を薄くするのが難しくまた生産性が低い。

【0006】これに対して活物質とバインダー粉末とを有機溶剤に分散したスラリーを集電体である帯状金属箔に塗布し乾燥して得られる帯状電極を、帯状セパレータとともにロール状（渦巻状）に巻回することによって得られる巻回電極体によれば、限られた空間内に大きな面積の電極を収容できるから、軽量でかつ高容量の非水電解質二次電池を得ることができる。なお、集電体として用いられる金属箔は、通常、圧延されたままの状態で用

いられる。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】ところが、上述のような巻回電極体の作製工程などの電池組立工程において、集電体である金属箔から活物質などから成る電極構成物質が脱落することがあり、電池製造の生産性に悪影響を及ぼしていた。

【0008】また、電池の使用における充放電の繰返しに伴って活物質（または活物質担持体）が膨張及び収縮して集電体と電極構成物質層との間の密着性が低下することによって、容量の劣化、サイクル特性の低下といったような電池性能の低下が生じてしまうという欠点があった。

【0009】本発明の目的は、電極において集電体と電極構成物質層との間の密着性をよくして電池性能を改善した電池を提供することである。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明は、上記目的を達成するためには電極の集電体の表面が粗面化されていることが有効であるという本発明者による知見に基づいて成されたものであって、平面状集電体の表面に電極構成物質層が形成されている電極を具備する電池において、上記電極構成物質層が形成される上記集電体の表面粗さは、中心線平均粗さで $0.15\mu\text{m}$ 以上、好ましくは $0.17\mu\text{m}$ 以上でかつ $3.0\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $0.60\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする。

【0011】上述のような表面粗さを有する平面状集電体に電極構成物質層を備える電極と、平面状セパレータとを積層させてから、渦巻状に巻回することによって構成される巻回電極体を具備する電池が好ましい。

【0012】また、上記集電体の表面粗さは、上述の範囲内で、用いる平面状集電体の厚さを考慮して決めることが好ましい。また、上述のような表面粗さを有する集電体を、負極及び正極の両方或はいずれか一方に用いてよい。

【0013】次に、表面粗さに関する定義を以下に説明する。表面粗さはJIS規格B0601において、中心線平均粗さ（Ra）、最大高さ（Rmax）、及び十点平均粗さ（Rz）についてそれぞれ定義が規定されている。

【0014】図6は中心線粗さ（Ra）の定義を説明するためのもので、凹凸のある表面の断面図である。図に示すように、表面の凹凸（断面曲線）と直線とで囲まれる面積がこの直線の両側で等しくなるように中心線を引く。この中心線をx軸、縦方向をy軸として、断面曲線を $y=f(x)$ で表わす。このとき、

【0015】

【数1】

(3)

$$Ra = \frac{1}{\ell} \int_0^{\ell} |f(x)| dx \quad (1)$$

(ここで、 ℓ は測定長さである)

【0016】の式から求められる値をマイクロメートル(μm)単位で表わしたものを、中心線粗さ(Ra)と定義する。

【0017】また、図7は最大高さ($Rmax$)の定義を説明するためのもので、凹凸のある表面の断面図である。図に示すように、中心線に平行な2直線で断面曲線を挟んだとき、この2直線の間隔を断面曲線の y 方向に測定し、この値をマイクロメートル単位で表わしたものを最大高さ($Rmax$)と定義する。

【0018】

【作用】平面状集電体の表面が適度に粗面化されているから、集電体の表面と電極構成物質層との間の密着性が向上する。

【0019】

【実施例】以下、本発明による実施例を図面を参照しながら説明する。

【0020】実験例(表面の粗面化処理)

最初に、集電体として用いるTi(チタン)箔の表面を粗面化した実験例を説明する。

【0021】厚さ10 μm のチタン箔を30重量%の H_2SO_4 (硫酸)水溶液中に浸し、この硫酸水溶液を45 $^{\circ}C$ に保持した。一定時間経過後に上述の硫酸水溶液からチタン箔を取り出して十分に水洗した後に、チタン箔の表面粗さ(Ra 及び $Rmax$)を測定した。

【0022】また、チタン箔を硫酸水溶液に浸す粗面化処理時間を変えてチタン箔の表面粗さをそれぞれ測定した。これらの測定結果を、硫酸水溶液による粗面化のための酸処理時間と表面粗さ(Ra 及び $Rmax$)との関係として図3に示す。図3に示すように、硫酸水溶液における処理時間と共に中心線平均粗さ(Ra)及び最大高さ($Rmax$)は共に大きくなる。

【0023】次に、中心線平均粗さ(Ra)と最大高さ($Rmax$)との関係を、厚さ100 μm のチタン箔を同様に粗面化することによって調べた。図4にこの結果を、上述のチタン箔が10 μm の場合と併せて示す。図から、 $0 \leq Ra \leq 4.5 \mu m$ の範囲で、

$$Rmax = 8.3 Ra \quad (2)$$

の関係が得られた。

【0024】なお、上記表面粗さの測定は、株式会社小坂研究所の表面粗さ・輪郭形状測定機SEF-30D型を用いて下記の測定条件で行った。

縦倍率 : 5000倍

横倍率 : 100倍

基準長さ : 2.50mm

カットオフ値: 0.8mm

送り速さ : 0.05mm/s

【0025】実施例1

実施例1では、上記実験例で得たチタン箔を集電体として図1に示すような負極1を作製し、この負極1を用いて図2に示すような非水電解質二次電池を作製した。まず、負極1を次のように得た。上記実験例で厚さ10 μm のチタン箔から得た Ra が0.15 μm の粗面化表面9a、9bを有するチタン箔を図1に示すように負極集電体9とした。

【0026】負極活物質担持体としての炭素材料であるピッチコークス90重量部に結着剤としてのポリフッ化ビニリデン(PVDF)10重量部を混合し、負極合剤(負極構成物質)とした。この負極合剤を溶剤のN-メチルピロリドンに分散させてスラリー(ペースト状)にした。

【0027】この負極合剤スラリーを、上述の Ra が0.15 μm のチタン箔から成る負極集電体9の両面9a、9bに均一に塗布し、乾燥させた。しかる後に、圧縮成型し切断することによって、図1に示すように負極集電体9の両面9a、9bに負極構成物質層1aをそれぞれ備えた帯状負極1を得た。なお、この負極1の厚さは約170 μm であった。

【0028】次に、正極2を次のようにして得た。正極活物質としての $LiCoO_2$ 91重量部に導電剤としてのグラファイト6重量、結着剤としてのポリフッ化ビニリデン3重量部をそれぞれ混合し、正極合剤(正極構成物質)とした。この正極合剤をN-メチルピロリドンに分散させてスラリー(ペースト状)にした。正極集電体10として厚さ20 μm の帯状アルミニウム箔を用い、この集電体10の両面に均一に正極合剤スラリーを塗布し、乾燥させた後、圧縮成型し切断して帯状正極2を得た。なお、この正極2の厚さは約180 μm であった。

【0029】上述のような帯状負極1、帯状正極2及び厚さ25 μm の微多孔性ポリプロピレンフィルムより成る一対の帯状セパレータ3a、3bを負極1、セパレータ3b、正極2、セパレータ3aの順に積層してから、この積層体を渦巻状に多数回巻回することによって、図2に示すような渦巻式の巻回電極体15を作製した。なお、符号33は巻芯である。

【0030】次いで、このような巻回電極体15を、図2に示すように、ニッケルメッキを施した鉄製の電池缶5内に收容した。

【0031】この際、上記巻回電極体15の上下両面に

は絶縁板4a及び4bを夫々配設し、負極集電体9から導出したニッケル製の負極リード11を電池缶5の底部に溶接するとともに、正極集電体10から導出したアルミニウム製の正極リード12を金属製の安全弁34の突起部34aに溶接した。

【0032】この電池缶5内に、プロブレナカーボネートと1,2-ジメトキシエタンとの等容量混合溶媒中に LiPF_6 を1モル/リットルの割合で溶解した非水電解液を注入した。

【0033】この後、電池缶5、互いに外周が密着している安全弁34及び金属製の電池蓋7のそれぞれを、表面にアスファルトを塗布した絶縁封口ガasket6を介してかしめることによって、電池缶5を封口した。これにより電池蓋7及び安全弁34を固定するとともに電池缶5内の気密性を保持させた。また、このとき、ガasket6の図1における下端が絶縁板4aの外周面と当接することによって、絶縁板4aが巻回電極体15の上面側と密着する。以上のようにして、直径14mm、高さ42mmの円筒型非水電解質二次電池を作製した。この電池を便宜上、電池Aとする。

【0034】なお、上記円筒型非水電解質二次電池は、二重の安全装置を構成するために、安全弁34、ストリップ36、これらの安全弁34とストリップ36とを一体にするための絶縁材料から成る中間嵌合体35を備えている。図示省略するが、安全弁34にはこの安全弁34が変形したときに開裂する開裂部が、電池蓋7には孔が夫々設けられている。

【0035】万一、電池内圧が何らかの原因で上昇した場合、安全弁34がその突起部34aを中心にして図2の上方へ変形することによって、正極リード12と突起部34aとの接続が断たれて電池電流を遮断するように、或は安全弁34の開裂部が開裂して電池内に発生したガスを排気するように夫々構成されている。

【0036】実施例2、3、4、5及び6
実施例2～6では、上述の実験例でそれぞれ得られたRaが0.20、0.30、0.50、1.0及び3.0 μm のチタン箔を負極集電体9としてそれぞれ用いた以外は、実施例1と同様にして直径14mm、高さ42mmの円筒型非水電解質二次電池B、C、D、E及びFをそれぞれ作製した。

【0037】また、本発明の効果を確認するための比較例1、2として次のような電池をつくった。

【0038】比較例1

比較例1では、上述の実験例で得られたRaが5 μm のチタン箔を負極集電体9に用いた以外は、実施例1と同様にして直径14mm、高さ42mmの円筒型非水電解質二次電池Gを作製した。

$$R_{\max} \leq 0.5t$$

【0050】ここで、集電体の厚さtは、電池の高容量化及び軽量化のためできるだけ大面積の電極を限られた

*【0039】比較例2

比較例2では、粗面化しないRaが0.10 μm のチタン箔を負極集電体9に用いた以外は、実施例1と同様にして直径14mm、高さ42mmの円筒型非水電解質二次電池Hを作製した。

【0040】上述した八種類の電池A、B、C、D、E、F、G及びHについて、上限電圧を4.1Vとして360mAの定電流で2時間充電した後、18 Ω の定抵抗で終止電圧2.75Vまで放電する充放電サイクルをそれぞれ繰り返した。

【0041】各電池において、充放電サイクルの10回目におけるエネルギー密度と100回目におけるエネルギー密度との比をエネルギー密度保持率(%)とする

【0042】このエネルギー密度保持率と負極集電体の表面の中心線平均粗さ(Ra)との関係を図5に示す。なお、図中の符号A～Hは各電池を示し、またRaを示す横軸は対数目盛である。

【0043】図5から明かなように、Raが0.15 μm 以上に粗面化した表面を有する負極集電体を用いた電池A、B、C、D、E、F、Gは、粗面化しないRaが0.10 μm の表面を有する負極集電体を用いた比較例2の電池Hよりもエネルギー密度保持率が高い。

【0044】中心線平均粗さ(Ra)が0.3 μm (電池C)前後で、エネルギー密度保持率は最も高く、Raが0.3 μm を超えると、徐々に低下していく。そして、Raが5 μm (電池G)では、エネルギー密度保持率はかなり低下している。

【0045】以上のことから、集電体の表面の中心線平均粗さ(Ra)の好ましい範囲は、 $0.15\mu\text{m} \leq Ra \leq 3.0\mu\text{m}$ であり、 $0.17\mu\text{m} \leq Ra \leq 0.60\mu\text{m}$ がさらに好ましい。

【0046】以上のように、集電体が適度な粗面を有していると、電極構成物質が集電体の表面に接触できる面積は大きくなり、集電体の表面と電極構成物質層との間の密着性がよくなるから、充放電を繰り返してもエネルギー密度などの電池性能は劣化しないと考えられる。

【0047】なお、集電体の表面粗さは、上述の範囲内で次の点に留意して決めることが望ましい。

【0048】即ち、集電体の表面を粗面化することによって最大高さ(R_{\max})が集電体の厚さt(粗面化する前の厚さ)の1/2以上になると、集電体の表面に孔ができてしまう可能性が生じる。

【0049】集電体に孔があると、上述のような電極の製造工程におけるスラリーの塗布時に問題が生じてしまう。また、集電体の強度低下や電極構成物質の脱落といった問題も考えられる。従って、次の式(3)が成立する。

$$(3)$$

空間内に収容しなければならないから、薄いことが望ましい。もし、電極の厚さが一定のままで集電体の厚さt

が厚くなると、集電体に設けられる活物質（或は活物質担持体）量が減ることになるから、電池容量が低下してしまう。

【0051】上述の理由から、電池容量を確保するため*

$$Ra \leq 3.0 \mu m$$

が得られる。

【0052】但し、この式（4）の条件は、集電体の厚さ t によって変わるから、用いられる集電体に応じて決めるのがよい。

【0053】実施例7

実施例7では、正極集電体として用いるアルミニウム箔の表面を粗面化した実験例を説明する。

【0054】厚さ $20 \mu m$ のアルミニウム箔を十分にサンドペーパーで研いた後 20 重量%の塩酸水溶液中に浸し、一定時間経過後に上述の塩酸水溶液からアルミニウム箔を取り出し十分に水洗しこのアルミニウム箔の表面粗さを正極集電体に用い、厚さ $10 \mu m$ の銅箔を負極集電体に用いた以外は実施例1と同様にして直径 $14 mm$ の円筒型非水二次電池Iを作製した。

【0055】実施例8

実施例7よりさらに長時間塩酸水溶液中に浸し、得られた Ra が $2.00 \mu m$ のアルミニウム箔を正極集電体に用いた以外は実施例7と同様にして直径 $14 mm$ 、高さ $42 mm$ の円筒型非水二次電池Jを作製した。

【0056】比較例3

比較例3では、粗面化しない Ra が $0.16 \mu m$ のアルミニウム箔を正極集電体に用いた以外は実施例7と同様にして直径 $14 mm$ 、高さ $42 mm$ の円筒型非水二次電池Kを作製した。

【0057】上述した3種類の電池について、上限電圧を $4.1 V$ として $360 mA$ の定電流で2時間充電した後、 18Ω の定抵抗で終始電圧 $2.75 V$ まで放電するサイクルをそれぞれ繰り返した。

【0058】I、J、Kの各電池において、充放電サイクルの10回目におけるエネルギー密度と100回目のエネルギー密度の比（エネルギー密度保持率）を測定したところ、それぞれ 87% 、 93% 、 82% であった。このように、正極集電体を粗面化しても同じ効果がある。

【0059】以上説明したように本実施例の非水電解質二次電池によれば、中心線平均粗さ（ Ra ）が $0.15 \mu m \leq Ra \leq 3.00 \mu m$ の範囲で表面を粗面化した金属箔を集電体に用いることにより、充放電を繰り返しても容量が劣化せず、かつ高容量の帯状電極を得ることができる。

【0060】粗面化処理の方法は酸処理、エッチング、サンドブラシなどが用いられるがその方法は特に限定されるものではない。なお、本実施例では負極集電体を粗面化しているが、正極集電体を粗面化してもよく、同じ効果がある。また、集電体の材質について、本実施例ではチタンを用いたが、その他インコネル合金、銅、ニッ

*に上述のような巻回電極体15において集電体の厚さ t は $50 \mu m$ 以下が望ましい。従って、上述の式（2）及び（3）から

（4）

ケル、ステンレス鋼などの金属箔も使用することができ

る。
【0061】また、正極活物質として $LiCoO_2$ を用いたが、他に二酸化マンガン、五酸化バナジウム、硫化鉄のような遷移金属の酸化物、カルコゲン化合物、さらにはこれらの酸化物、カルコゲン化合物とリチウムとの複合化合物（リチウム・コバルト複合酸化物、リチウム・コバルト・ニッケル複合酸化物など）を用いることが可能である。

【0062】また、負極材料は、リチウムイオンをドーブしかつ脱ドーブし得る材料であればよいが、中でもビッチコークスのような炭素材料が好ましい。このような炭素材料としては、石油系コークスや炭素系コークスなどのコークス材料、有機高分子を望ましくは $500^\circ C$ 以上の非酸化性雰囲気中で焼成した有機高分子焼成体、アセチレンブラックなどのカーボンブラック類、グラファイト、ガラス状炭素、活性炭、炭素繊維、その他の有機物熱分解炭素類などがある。

【0063】また、非水電解質としては、例えばリチウム塩を電解質としこれを有機溶剤（非水溶媒）に溶解した非水電解液が使用できる。ここで有機溶剤としては特に限定されるものではないが、例えばプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、1,2-ジメキトシエタン、1,2-ジエキトシエタン、 γ -ブチロラクトン、テトラヒドロフラン、1,3-ジオキソラン、4-メチル-1,3-ジオキソラン、ジエチルエーテル、スルホラン、メチルスルホラン、アセトニトリル、プロピオニトリルなどを単独でもしくは2種以上を混合して使用できる。電解質も従来より公知のものがいずれも使用可能であり、 $LiClO_4$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiPF_6$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiB(C_6H_5)_4$ 、 $LiCl$ 、 $LiBr$ 、 CH_3SO_3Li 、 CF_3SO_3Li などがある。

【0064】また、上記非水電解質は固体であってもよく、例えば高分子錯体固体電解質などがある。

【0065】

【発明の効果】本発明による電池によれば、電極において平面状集電体を適度に粗面化しているから、平面状集電体と電極構成物質層との間の密着性が良好となり、電極の製造工程及び電池の使用における集電体からの電極構成物質の脱落及び剥離などを効果的に防止できるから、電池製造の生産性向上、及び容量劣化の防止或はサイクル特性の向上などのような電池性能の改善を達成できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明による実施例の非水電解質二次電池に用いた負極の斜視図である。

【図2】図1に示す負極を用いた非水電解質二次電池の概略的な縦断面を示す縦断面図である。

【図3】本実施例の実験例で得られた集電体としての金属箔の表面粗さ（ R_a 及び R_{max} ）と粗面化のための酸処理時間との関係を示す図である。

【図4】本実施例の実験例で得られた中心線平均粗さ（ R_a ）と最大高さ（ R_{max} ）との関係を示す図である。

【図5】本実施例で得られた集電体の表面の中心線平均粗さ（ R_a ）とエネルギー密度保持率との関係を示す図である。

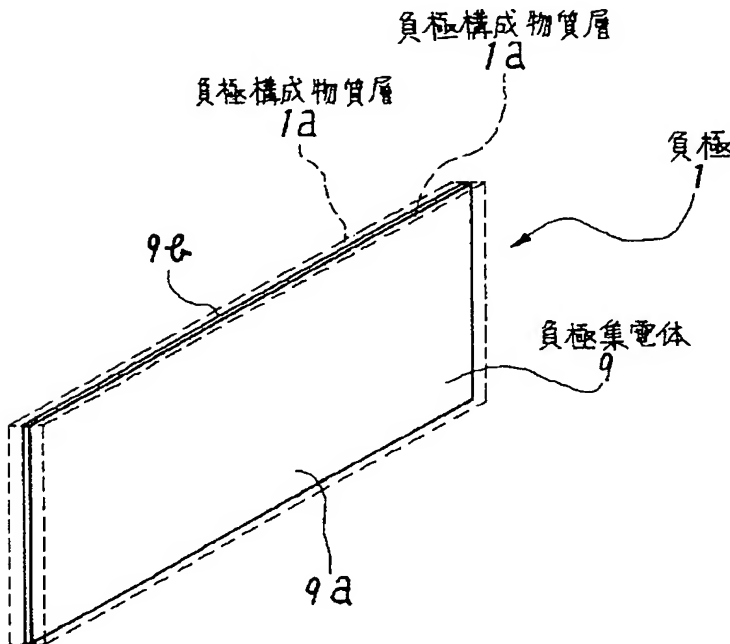
*【図6】中心線平均粗さ（ R_a ）の定義を説明するための断面図である。

【図7】最大高さ（ R_{max} ）の定義を説明するための断面図である。

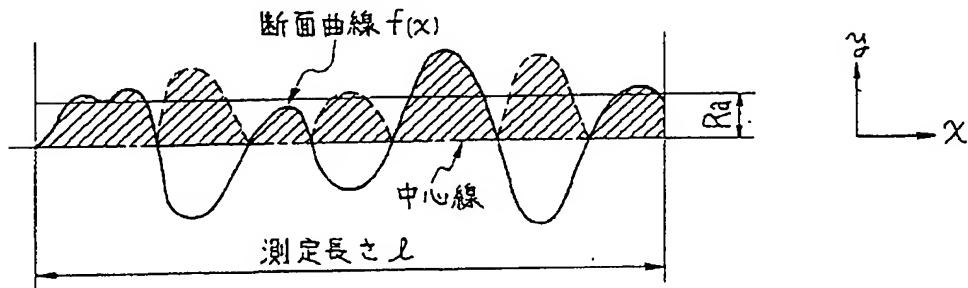
【符号の説明】

- 1 負極（電極）
- 1a 負極構成物質層（電極構成物質層）
- 2 正極（電極）
- 3a 帯状セパレータ（平面状セパレータ）
- 3b 帯状セパレータ
- 9 負極集電体（平面状集電体）
- * 15 巻回電極体

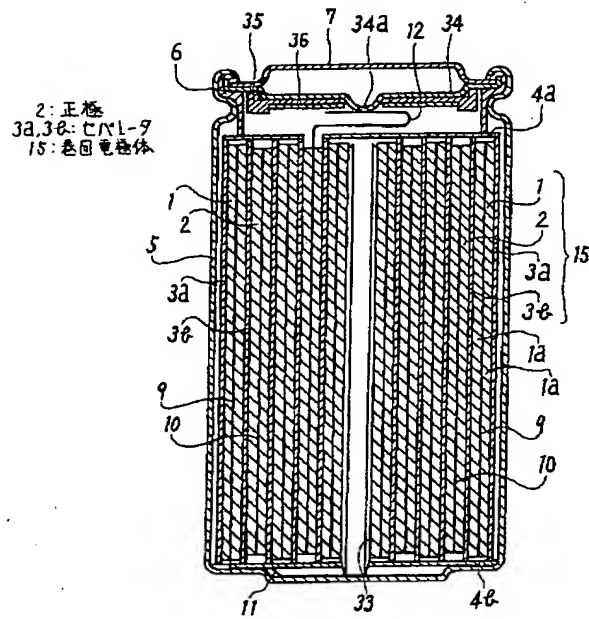
【図1】



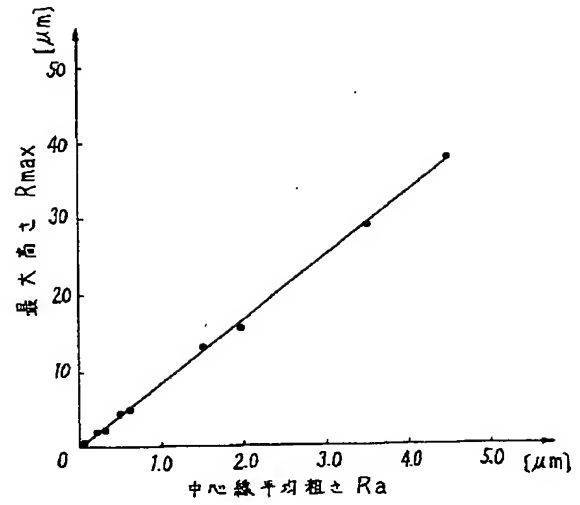
【図6】



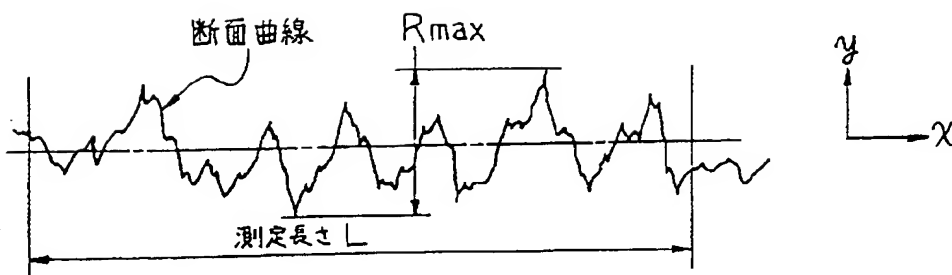
【図2】



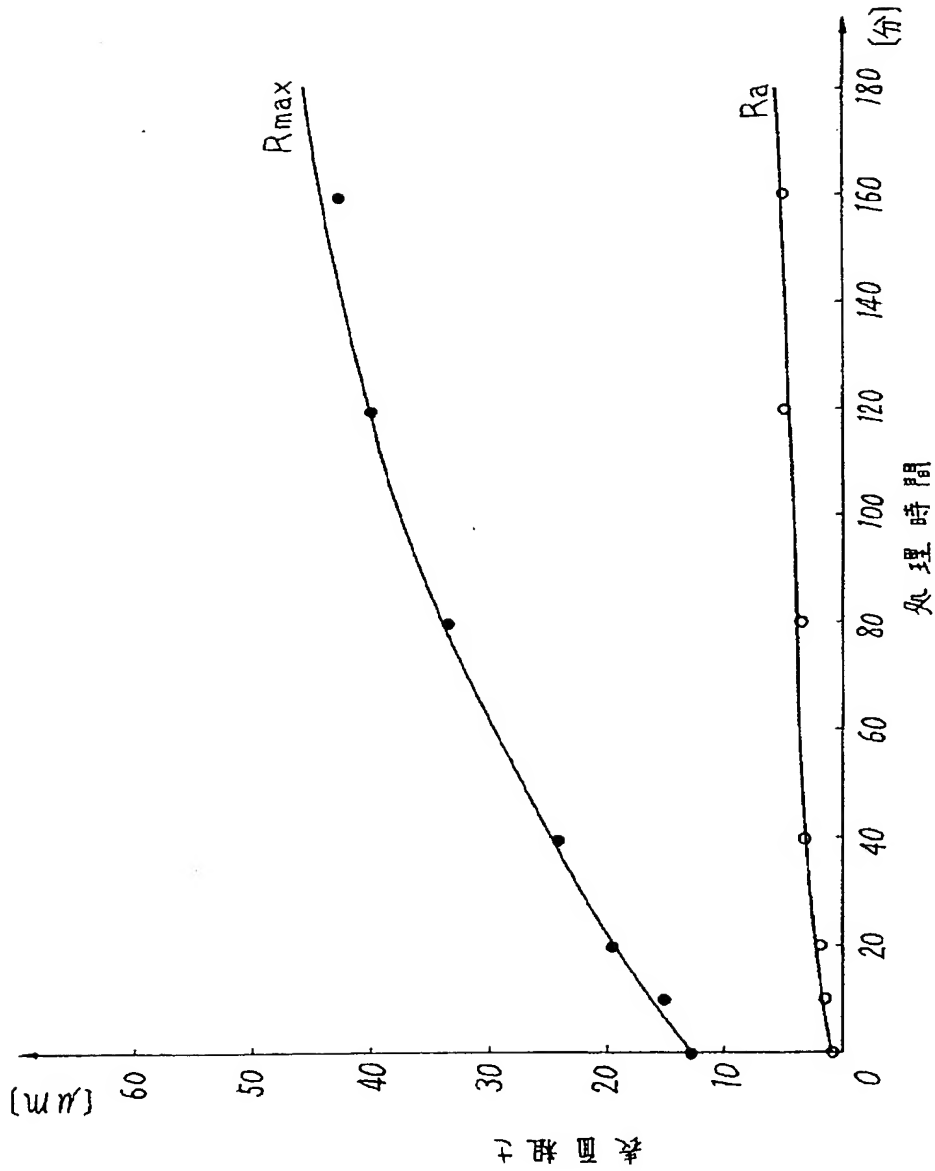
【図4】



【図7】



【図3】



【図5】

